



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

04 FEV 2002

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04
Télécopie : 33 (1) 42 93 59 30
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE <u>12 mars 2001</u> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <u>0103355</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <u>12-03-2001</u>		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN Michel BOLINCHES SGD/LG/PI - F35 - LADOUX 63040 CLERMONT-FERRAND CEDEX 09	
Vos références pour ce dossier (facultatif) P10-1318/MB			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
		N°	Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	N° <u> </u> Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Composition de caoutchouc pour bande de roulement de pneumatique et enveloppe de pneumatique l'incorporant.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° Pays ou organisation Date <u> </u> / <u> </u> / <u> </u> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		Société de Technologie MICHELIN	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		4 . 1 . 4 . 6 . 2 . 4 . 3 . 7 . 9	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	23 rue Breschet	
	Code postal et ville	63000	CLERMONT-FERRAND
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <u>12 mars 2001</u> LIEU <u>95</u> N° D'ENREGISTREMENT <u>0103355</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réserve à l'INPI	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		P10-1318/MB	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		Manufacture Française des Pneumatiques MICHELIN	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7107 et 7112	
Adresse	Rue	23, place des Carmes Déchaux	
	Code postal et ville	63040	CLERMONT-FERRAND CEDEX 09
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04 73 10 71 71	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04 73 10 86 96	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Michel BOLINCHES - Salarié MFPM		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUICHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1h . / 2 . .

REMISE DES PIÈCES DATE <u>12 mars 2001</u> LIEU N° D'ENREGISTREMENT <u>0103355</u> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 829 W / 260899			
V s références pour ce dossier (facultatif)		P10-1318/MB	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date <u> / / </u>	N°
		Pays ou organisation	
		Date <u> / / </u>	N°
		Pays ou organisation	
		Date <u> / / </u>	N°
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		MICHELIN Recherche et Technique S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Route Louis Braille 10 et 12	
	Code postal et ville	1763	GRANGES-PACCOT
Pays		SUISSE	
Nationalité		Suisse	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (N m et qualif du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. GUICHET	
Pour MFPM - Mandataire 422-5/S.020 Michel BOLINCHES - Salarié MFPM			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI



La présente invention concerne une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, une telle bande de roulement présentant notamment une résistance à l'usure améliorée, et une enveloppe de pneumatique incorporant cette bande de roulement. L'invention s'applique
5 notamment à des enveloppes de pneumatique de type tourisme.

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de préserver l'environnement sont devenues une priorité, il est souhaitable de produire des mélanges possédant de bonnes propriétés mécaniques et une hystérèse aussi faible que possible afin de pouvoir les mettre en oeuvre sous forme de compositions de caoutchouc utilisables pour la fabrication de divers
10 produits semi-finis entrant dans la composition d'enveloppes de pneumatique, tels que des bandes de roulement, et afin d'obtenir des pneumatiques possédant une résistance au roulement réduite.

Parmi les nombreuses solutions proposées pour réduire l'hystérèse de compositions de bande de roulement et, par conséquent, la résistance au roulement de pneumatiques
15 comportant de telles compositions, on peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet US-A-4 550 142, US-A-5 001 196, EP-A-299 074 ou EP-A-447 066.

En plus de cette réduction de la résistance au roulement, il est tout aussi souhaitable d'améliorer la résistance à l'usure des bandes de roulement de pneumatique et, par conséquent
20 d'augmenter la durée de vie de ces derniers (cette résistance à l'usure améliorée ayant également pour effet de réduire dans le temps les débris au sol de pneumatiques dus au roulage et la quantité de pneumatiques usés qui sont destinés au recyclage, ce qui contribue à préserver l'environnement).

Relativement peu de solutions ont été proposées à ce jour pour améliorer cette
25 résistance à l'usure. On peut par exemple citer les compositions décrites dans les documents de brevet JP-A-61 238501, EP-A-502728 ou EP-A-501227.

Or, il est bien connu de l'homme de l'art que l'amélioration d'une performance pour des pneumatiques est souvent obtenue au détriment des autres performances. A titre exemplatif, on peut citer l'utilisation dans des compositions de bande de roulement de
30 polymères amorphes ou semi-cristallins présentant une température de transition vitreuse (Tg) ou de fusion élevée et une masse moléculaire réduite, utilisation qui a pour effet d'améliorer

l'adhérence sur sols sec ou humide des pneumatiques correspondants mais également de pénaliser leur résistance à l'usure.

Le document de brevet US-A-5 901 766 divulgue, dans ses exemples de réalisation, l'utilisation dans une composition de bande de roulement destinée à présenter une abrasion améliorée :

- d'un polybutadiène à taux d'enchaînements cis élevé qui présente une température de transition vitreuse (Tg) de -103°C , selon une quantité égale ou supérieure à 50 pce (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomères),
- d'un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion et présentant une Tg de -55°C , selon une quantité inférieure ou égale à 50 pce,
- d'une résine plastifiante appartenant au groupe constitué par les résines hydrocarbonées, les résines phénol/ acétylène (non hydrocarbonées), les résines dérivées de rosine et les mélanges de telles résines. Sont utilisées dans les exemples de réalisation des résines de type coumarone/ indène et optionnellement de type phénol/ acétylène, selon une quantité totale de résine égale à 15 pce,
- d'une huile plastifiante aromatique, selon une quantité supérieure ou égale à 28,75 pce, et
- d'une charge renforçante constituée de 70 pce de noir de carbone.

Un inconvénient commun à l'ensemble des compositions de bande de roulement connues réside dans la relative disparité des niveaux de performances atteints par les pneumatiques correspondants, en particulier de la résistance au roulement et de l'adhérence, en plus de l'amélioration de la résistance à l'usure.

Le but de la présente invention est de remédier à cet état de fait, et il est atteint en ce que la demanderesse vient de découvrir d'une manière inattendue que l'association, à un ou plusieurs élastomères diéniques comprenant (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)) :

- selon une quantité supérieure à 50 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse Tg comprise entre -65°C et -10°C , et

- selon une quantité inférieure à 50 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse T_g comprise entre -110°C et -80°C ,

d'au moins une résine plastifiante hydrocarbonée selon une quantité allant de 5 à 35 pce, cette résine étant miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques et présentant une température de transition vitreuse comprise entre 10°C et 150°C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol,

permet d'obtenir une composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique présentant une résistance à l'usure améliorée par rapport à celle d'enveloppes connues dont les bandes de roulement comprennent une huile plastifiante à titre de plastifiant, tout en conférant aux enveloppes les incorporant une résistance au roulement et une adhérence sur sols sec et humide qui est proche de celles de ces mêmes enveloppes connues.

□ Par élastomère diénique, on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (homopolymère ou copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

Le ou chaque élastomère diénique de la composition selon l'invention est dit "fortement insaturé", c'est-à-dire qu'il est issu de monomères diènes conjugués ayant un taux molaire de motifs issus de diènes conjugués qui est supérieur à 50 %.

Selon un exemple de réalisation de l'invention :

- ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la T_g est comprise entre -65°C et -10°C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et

- ledit ou lesdits élastomères diéniques de T_g comprise entre -110°C et -80°C présentent de préférence une température de transition vitreuse allant de -105°C à -90°C , et ils comprennent des unités butadiène selon un taux égal ou supérieur à 70 %. A titre encore plus préférentiel, ledit ou chaque élastomère minoritaire est constitué d'un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.

Selon un mode préférentiel de réalisation de l'invention, ladite composition comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C , au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution qui présente une Tg comprise entre -50°C et -15°C , ou un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion
5 présentant une Tg comprise entre -65°C et -30°C .

Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend ledit ou lesdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -65°C et -10°C selon une quantité de
100 pce.

Selon une variante de réalisation de l'invention, ladite composition comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -65°C et -10°C avec ledit ou lesdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -110°C et -80°C .

Selon un premier mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite
15 composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution.

Selon un second mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un
20 taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion.

Selon un troisième mode de réalisation selon l'invention de cette variante, ladite composition comprend un coupage de l'un au moins desdits polybutadiènes présentant un
25 taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 % avec l'un au moins desdits polyisoprènes naturels ou de synthèse.

A titre de copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion, on peut avantageusement utiliser des copolymères présentant une quantité d'émulsifiant variant sensiblement de 1 pce à 3,5 pce, par exemple les copolymères E-SBR comprenant
30 respectivement 1,7 pce et 1,2 pce d'émulsifiant qui sont tous deux décrits dans la demande de brevet français n° 00 01339 (voir paragraphe I. des exemples de réalisation contenus dans la description de cette demande).

□ La résine plastifiante qui est spécifiquement sélectionnée pour être utilisée dans la composition selon l'invention est une résine exclusivement hydrocarbonée, c'est-à-dire qui ne comporte que des atomes de carbone et d'hydrogène. Cette résine peut être de type aliphatique et/ou aromatique et elle est telle qu'elle est miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques. Sa température de transition vitreuse est comprise entre 10 et 150° C, et sa masse moléculaire moyenne en nombre est comprise entre 400 et 2000 g/mol.

Sont utilisables dans la composition selon l'invention :

- les résines hydrocarbonées de type « aliphatique » définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est réalisée à partir de coupes C4-C6 contenant des quantités variables de pipérylène, d'isoprène, de mono-oléfines en addition avec des composés paraffiniques non polymérisables. A titre de résines aliphatiques, conviennent par exemple les résines à base de pentène, de butène, d'isoprène, de pipérylène et comprenant des quantités réduites de cyclopentadiène ou de dicyclopentadiène;

- les résines hydrocarbonées de type « aromatique », définies dans l'article de M.J. Zohuriaan-Mehr et H.Omidian J.M.S REV MACROMOL. CHEM. PHYS. C40(1),23-49 (2000) c'est-à-dire dont la chaîne hydrocarbonée est constituée d'unités aromatiques de type styrène, xylène, α -méthylstyrène, vinyl toluène, indène. A titre de résines aromatiques, conviennent par exemple les résines à base d' α -méthylstyrène et de méthylène, ainsi que les résines à base de coumarone et d'indène ; et

- les résines intermédiaires de type « aliphatique/ aromatique », c'est-à-dire dans lesquelles la fraction massique d'unités aliphatiques est comprise entre 80 % et 95 % (la fraction massique d'unités aromatiques étant par conséquent comprise entre 5 % et 20 %).

De préférence, la résine plastifiante de la composition selon l'invention présente une température de transition vitreuse allant de 30° C à 100° C, une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

Selon un exemple de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aliphatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 50° C à

90° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement supérieures à 95 % et inférieures à 3 %.

Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine aromatique qui présente une température de transition vitreuse allant de 30 à 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques varient respectivement de 30 % à 50 % et de 70 % à 50 %.

Selon une autre variante de réalisation de l'invention, on utilise à titre de résine plastifiante une résine de type aliphatique/ aromatique qui présente une température de transition vitreuse de 60° C et dont les fractions massiques d'unités aliphatiques et aromatiques sont respectivement de 80 % et 20 %.

Selon un exemple avantageux de réalisation de l'invention, ladite composition comprend ladite résine plastifiante selon une quantité allant de 10 à 20 pce et, à titre encore plus préférentiel, allant de 10 à 15 pce.

□ La composition selon l'invention comprend en outre, à titre de plastifiant, une ou plusieurs huiles plastifiantes telles que des huiles de type paraffinique, aromatique (y compris naphénique), de telle manière que la quantité totale d'huile(s) plastifiante(s) dans ladite composition soit inférieure ou égale à 30 pce.

On notera que l'amélioration de la résistance à l'usure que présente une bande de roulement de pneumatique selon l'invention implique une réduction du tassement par compression auquel est soumise cette bande de roulement en roulage et, par conséquent, une réduction de la perte en roulage des plastifiants polluants, tels que l'huile aromatique.

Il en résulte une réduction significative de la pollution de l'environnement, laquelle est encore minimisée par la quantité réduite d'huile aromatique qui est initialement introduite dans la composition de bande de roulement selon l'invention.

□ La composition selon l'invention comprend également une charge renforçante, laquelle peut être présente dans ladite composition selon une quantité variant de 50 à 150 pce.

5 - Selon un exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend du noir de carbone à titre de charge renforçante. Conviennent tous les noirs de carbone conventionnellement utilisés dans les enveloppes de pneumatique et particulièrement dans les bandes de roulement de telles enveloppes, notamment les noirs du type HAF, ISAF, SAF. On peut citer à titre non limitatif les noirs N115, N134, N234, N339, N347, N375.

10

- Selon un autre exemple de réalisation de l'invention, ladite composition comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante.

15 Dans la présente demande, on entend par "charge blanche renforçante" une charge "blanche" (c'est-à-dire une charge inorganique, en particulier minérale), parfois aussi appelée charge "claire", capable de renforcer à elle seule, sans autre moyen qu'un système de couplage intermédiaire, une composition de caoutchouc destinée à la fabrication d'enveloppes de pneumatique, en d'autres termes capable de remplacer dans sa fonction de renforcement une charge conventionnelle de noir de carbone de grade pneumatique.

20 Préférentiellement, la charge blanche renforçante est, en totalité ou tout du moins majoritairement, de la silice (SiO_2). La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à $450 \text{ m}^2/\text{g}$, même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées.

25 A titre encore plus préférentiel, ladite silice présentant des surfaces spécifiques BET ou CTAB qui vont toutes deux de $80 \text{ m}^2/\text{g}$ à $260 \text{ m}^2/\text{g}$.

30 Dans le présent exposé, la surface spécifique BET est déterminée de manière connue, selon la méthode de Brunauer-Emmet-Teller décrite dans "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme AFNOR-NFT-45007 (novembre 1987) ; la surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la même norme AFNOR-NFT-45007 de novembre 1987.

Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice élastomérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhodia, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante des mélanges de différentes charges blanches renforçantes, en particulier de silices hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

A titre de charge blanche renforçante, on peut également utiliser, à titre non limitatif, * des alumines (de formule Al_2O_3), telles que les alumines à dispersibilité élevée qui sont décrites dans le document de brevet européen EP-A-810 258, ou encore

* des hydroxydes d'aluminium, tels que ceux décrits dans le document de brevet international WO-A-99/28376.

- Selon une variante de réalisation de l'invention, on utilise un coupage (mélange) d'une charge blanche renforçante et de noir de carbone, à titre de charge renforçante. Les noirs de carbone qui sont partiellement ou intégralement recouverts de silice conviennent également pour constituer la charge renforçante. Conviennent également les noirs de carbone modifiés par de la silice tels que, à titre non limitatif, les charges renforçantes qui sont commercialisées par la société CABOT sous la dénomination « CRX 2000 », et qui sont décrites dans le document de brevet international WO-A-96/37547.

□ On notera que le ou l'un au moins des élastomères diéniques utilisables dans la composition selon l'invention peut comporter un ou plusieurs groupes fonctionnels spécifiquement actifs pour un couplage à ladite charge renforçante.

5

- Pour un couplage à du noir de carbone, on peut par exemple citer des groupes fonctionnels comprenant une liaison C-Sn. De tels groupes peuvent être obtenus comme connu en soi par réaction avec un agent de fonctionnalisation de type organohalogénoétain pouvant répondre la formule générale R_3SnCl , ou avec un agent de couplage de type organodihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale R_2SnCl_2 , ou avec un agent d'étoilage de type organotrihalogénoétain pouvant répondre à la formule générale $RSnCl_3$, ou de type tétrahalogénoétain pouvant répondre à la formule $SnCl_4$ (où R est un radical alkyle, cycloalkyle ou aryle).

Pour un couplage au noir de carbone, on peut également citer des groupes fonctionnels aminés, par exemple obtenus en utilisant la 4,4'-bis-(diéthylaminobenzophénone), encore appelée DEAB. A titre d'exemple, on peut citer les documents de brevet FR-A-2 526 030 et US-A- 4 848 511.

- Pour un couplage à une charge blanche renforçante, conviennent tous les groupes fonctionnels, couplés ou étoilés qui sont connus de l'homme du métier pour un couplage à la silice. A titre non limitatif, conviennent :

- les groupes silanol ou polysiloxane ayant une extrémité silanol, comme cela est décrit dans le document de brevet français FR-A-2 740 778 au nom de la demanderesse.

Plus précisément, ce document enseigne l'utilisation d'un agent de fonctionnalisation d'un polymère vivant obtenu par voie anionique, en vue d'obtenir une fonction active pour un couplage à de la silice. Cet agent de fonctionnalisation est constitué d'un polysiloxane cyclique, tel qu'un polyméthylcyclo -tri, -tétra ou -déca siloxane, ledit agent étant, à titre préférentiel, l'hexaméthylcyclotrisiloxane. Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus peuvent être séparés du milieu réactionnel conduisant à leur formation par extraction à la vapeur d'eau du solvant, sans que leur macrostructure et, par conséquent, leurs propriétés physiques n'évoluent.

- Conviennent également les groupes alkoxysilane.

On peut citer à ce titre la réaction de fonctionnalisation décrite dans le document de brevet international WO-A-88/05448 en vue d'un couplage à de la silice, qui consiste à faire réagir sur un polymère vivant obtenu par voie anionique un composé alcoxysilane ayant au moins un reste alkoxy non hydrolysable. Ce composé est choisi parmi les

5 halogénoalkylalkoxysilane.

On peut également citer le document de brevet français FR-A-2 765 882, au titre de l'obtention de fonctions alcoxysilane. Ce document divulgue l'utilisation d'un trialkoxysilane, tel que le 3-glycidyloxypropyltrialcoxysilane, pour la fonctionnalisation d'un polymère diénique vivant, en vue du couplage à du noir de carbone ayant de la silice fixée à sa surface à

10 titre de charge renforçante majoritaire.

□ Dans le cas où l'on utilise, à titre de charge renforçante, une charge blanche renforçante, la composition de caoutchouc selon l'invention comprend en outre de manière classique un agent de liaison charge blanche renforçante / matrice élastomère (encore appelé

15 agent de couplage), qui a pour fonction d'assurer une liaison (ou couplage) suffisante, de nature chimique et/ou physique, entre ladite charge blanche et la matrice, tout en facilitant la dispersion de cette charge blanche au sein de ladite matrice.

Un tel agent de liaison, au moins bifonctionnel, a par exemple comme formule générale simplifiée « Y-T-X », dans laquelle:

20 - Y représente un groupe fonctionnel (fonction « Y ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à la charge blanche, une telle liaison pouvant être établie, par exemple, entre un atome de silicium de l'agent de couplage et les groupes hydroxyle (OH) de surface de la charge (par exemple les silanols de surface lorsqu'il s'agit de silice);

25 - X représente un groupe fonctionnel (« fonction X ») qui est capable de se lier physiquement et/ou chimiquement à l'élastomère, par exemple par l'intermédiaire d'un atome de soufre;

- T représente un groupe hydrocarboné permettant de relier Y et X.

Ces agents de liaison ne doivent en particulier pas être confondus avec de simples agents de recouvrement de la charge considérée lesquels, de manière connue, peuvent

30 comporter la fonction Y active vis-à-vis de la charge, mais sont dépourvus de la fonction X active vis-à-vis de l'élastomère.

De tels agents de liaison, d'efficacité variable, ont été décrits dans un très grand nombre de documents et sont bien connus de l'homme du métier. On peut utiliser en fait tout agent de liaison connu pour ou susceptible d'assurer efficacement, dans les compositions de caoutchouc diénique utilisables pour la fabrication de pneumatiques, la liaison entre silice et élastomère diénique, tels que par exemple des organosilanes, notamment des alcoxysilanes polysulfurés ou des mercaptosilanes, ou des polyorganosiloxanes porteurs des fonctions X et Y précitées.

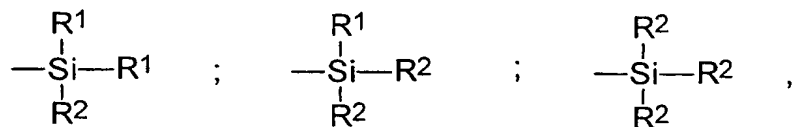
L'agent de couplage préférentiellement utilisé dans les compositions de caoutchouc conformes à l'invention est un alcoxysilane polysulfuré, porteur de manière connue de deux fonctions notées ici "Y" et "X", greffable d'une part sur la charge blanche au moyen de la fonction "Y" (fonction alcoxysilyle) et d'autre part sur l'élastomère au moyen de la fonction "X" (fonction soufrée).

On utilise en particulier des alcoxysilanes polysulfurés, dits "symétriques" ou "asymétriques" selon leur structure particulière, tels que décrits par exemple dans les brevets US-A-3 842 111, US-A-3 873 489, US-A-3 978 103, US-A-3 997 581, US-A-4 002 594, US-A-4 072 701, US-A-4 129 585, ou dans les brevets plus récents US-A-5 580 919, US-A-5 583 245, US-A-5 650 457, US-A-5 663 358, US-A-5 663 395, US-A-5 663 396, US-A-5 674 932, US-A-5 675 014, US-A-5 684 171, US-A-5 684 172, US-A-5 696 197, US-A-5 708 053, US-A-5 892 085, EP-A-1 043 357 qui énoncent en détail de tels composés connus.

Convienent en particulier pour la mise en oeuvre de l'invention, sans que la définition ci-après soit limitative, des alcoxysilanes polysulfurés dits "symétriques" répondant à la formule générale (I) suivante:

(I) $Z - A - S_n - A - Z$, dans laquelle:

- n est un entier de 2 à 8;
- A est un radical hydrocarboné divalent;
- Z répond à l'une des formules ci-après:



dans lesquelles:

- les radicaux R^1 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkyle en C_1-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_{18} ou aryle en C_6-C_{18} ;
- les radicaux R^2 , substitués ou non substitués, identiques ou différents entre eux, représentent un groupe alkoxy en C_1-C_{18} ou cycloalkoxy en C_5-C_{18} .

Dans la formule (I) ci-dessus, le nombre n est de préférence un nombre entier de 3 à 5.

Dans le cas d'un mélange d'alkoxysilanes polysulfurés répondant à la formule (I) ci-dessus, notamment des mélanges usuels disponibles commercialement, la valeur moyenne des "n" est un nombre fractionnaire, de préférence compris entre 3 et 5, plus préférentiellement proche de 4.

Le radical A, substitué ou non substitué, est de préférence un radical hydrocarboné divalent, saturé ou non saturé, comportant de 1 à 18 atomes de carbone. Conviennent notamment des groupements alkylène en C_1-C_{18} ou des groupements arylène en C_6-C_{12} , plus particulièrement des alkylènes en C_1-C_{10} , notamment en C_2-C_4 , en particulier le propylène.

Les radicaux R^1 sont préférentiellement des groupes alkyle en C_1-C_6 , cyclohexyle ou phényle, notamment des groupes alkyle en C_1-C_4 , plus particulièrement le méthyle et/ou l'éthyle.

Les radicaux R^2 sont préférentiellement des groupes alkoxy en C_1-C_8 ou cycloalkoxy en C_5-C_8 , plus particulièrement le méthoxy et/ou l'éthoxy.

De tels alkoxysilanes polysulfurés dits "symétriques", ainsi que certains de leurs procédés d'obtention sont par exemple décrits dans les brevets récents US-A- 5 684 171 et US-A- 5 684 172 donnant une liste détaillée de ces composés connus, pour n variant de 2 à 8.

Préférentiellement, l'alkoxysilane polysulfuré mis en oeuvre dans l'invention est un polysulfure, en particulier un tétrasulfure, de bis(alkoxyl(C_1-C_4))silylpropyle, plus préférentiellement de bis(trialkoxyl(C_1-C_4))silylpropyle, notamment de bis(3-triéthoxysilylpropyle) ou de bis(3-triméthoxysilylpropyle).

A titre d'exemple particulièrement préférentiel, on utilise le tétrasulfure de bis(triéthoxysilylpropyle) ou TESPT, de formule $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69 (ou X50S lorsqu'il est supporté à 50% en poids sur du noir de carbone), ou encore par la société Witco sous la dénomination

Silquest A1289 (dans les deux cas mélange commercial de polysulfures avec une valeur moyenne pour n qui est proche de 4).

5 Dans les compositions de caoutchoucs conformes à l'invention, la teneur en alkoxyasilane polysulfuré peut être comprise dans un domaine de 1 % à 15% par rapport au poids de charge blanche renforçante.

Bien entendu, l'alkoxyasilane polysulfuré pourrait être préalablement greffé (via la fonction "X") sur l'élastomère diénique de la composition de l'invention, l'élastomère ainsi fonctionnalisé ou "précouplé" comportant alors la fonction "Y" libre pour la charge blanche
10 renforçante. L'alkoxyasilane polysulfuré pourrait également être préalablement greffé (via la fonction "Y") sur la charge blanche renforçante, la charge ainsi "précouplée" pouvant ensuite être liée à l'élastomère diénique par l'intermédiaire de la fonction libre "X".

On préfère toutefois, notamment pour des raisons de meilleure mise en oeuvre des compositions à l'état cru, utiliser l'agent de couplage, soit greffé sur la charge blanche
15 renforçante, soit à l'état libre (i.e., non greffé).

□ Les compositions selon l'invention contiennent, outre le ou les élastomères diéniques précités, ladite résine plastifiante, ladite huile plastifiante, ladite charge renforçante et éventuellement ledit agent de liaison charge blanche renforçante/ élastomère, tout ou partie
20 des autres constituants et additifs habituellement utilisés dans les mélanges de caoutchouc, comme des pigments, antioxydants, cires anti-ozonantes, un système de réticulation par exemple à base de soufre et/ou de peroxyde et/ou de bismaléimides, un ou des agents de recouvrement de l'éventuelle charge blanche renforçante, tels que des alkylalkoxyasilanes, polyols, amines, amides, etc...

25 Les compositions conformes à l'invention peuvent être préparées selon les procédés connus de travail thermo-mécanique des constituants en une ou plusieurs étapes. On peut par exemple les obtenir par un travail thermo-mécanique en une étape dans un mélangeur interne qui dure de 3 à 7 minutes, avec une vitesse de rotation des palettes de 50 tours par minute, ou en deux étapes dans un mélangeur interne qui durent respectivement de 3 à 5 minutes et de 2 à
30 4 minutes, suivies d'une étape de finition effectuée à environ 80° C, pendant laquelle sont incorporés le soufre et les accélérateurs de vulcanisation dans le cas d'une composition à réticuler au soufre.

Une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique selon l'invention est telle qu'elle est constituée de ladite composition de caoutchouc conforme à l'invention.

Une enveloppe de pneumatique selon l'invention comporte cette bande de roulement.

5

Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

10 □ Détermination des masses moléculaires des résines selon l'invention par la technique de chromatographie d'exclusion par la taille (SEC).

La chromatographie d'exclusion par la taille ou SEC permet de séparer physiquement les macromolécules suivant leur taille à l'état gonflé sur des colonnes remplies de phase stationnaire poreuse. Les macromolécules sont séparées par leur volume hydrodynamique, les
15 plus volumineuses étant éluées en premier.

Sans être une méthode absolue, la SEC permet d'appréhender la distribution des masses moléculaires des résines. A partir de produits étalons commerciaux de polystyrène de basse masse moléculaire (comprise entre 104 et 90000 g/mol), les différentes masses moyennes en nombre M_n et en poids M_w sont déterminées et l'indice de polydispersité I_p
20 calculé.

Chaque échantillon de résine est solubilisé dans du tétrahydrofurane à une concentration d'environ 1 g/l.

L'appareillage utilisé est un chromatographe « WATERS, modèle Alliance 2690 ». Le solvant d'élution est le tétrahydrofurane (phase mobile), le débit de 1 ml/min., la température
25 du système de 35°C et la durée d'analyse de 40 min. On utilise pour la phase stationnaire un jeu de trois colonnes en série, de dénominations commerciales respectives « WATERS type STYRAGEL HR4E » (colonne à lit mélangé), « WATERS type STYRAGEL HR1 » (de porosité 100 Angstrom) et « WATERS STYRAGEL HR0.5 » (de porosité 50 Angstrom).

Le volume injecté de la solution de chaque échantillon de résine est 100 µl. Le
30 détecteur est un réfractomètre différentiel « WATERS modèle 2410 » et le logiciel d'exploitation des données chromatographiques est le système « WATERS MILLENIUM » (version 3-2).

- Les températures de transition vitreuse T_g des élastomères et des plastifiants ont été mesurées au moyen d'un calorimètre différentiel (« differential scanning calorimeter »).

5

Concernant les mesures de T_g pour les compositions de caoutchouc incorporant ces élastomères et ces plastifiants, on a procédé à des mesures dynamiques à une fréquence de 10 Hz et sous deux valeurs de contraintes différentes (0,2 MPa et 0,7 MPa), mesures « MDC » effectuées conformément à la norme ISO 4664 (le mode de déformation étant le cisaillement et les éprouvettes étant de forme cylindrique).

10

- Les propriétés des compositions de caoutchouc ont été mesurées comme suit.
 - Viscosité Mooney : ML(1+4) à 100° C mesurée selon la norme ASTM D-1646.
 - Modules d'allongement MA100 (à 100 %) et MA300 (à 300 %) mesurés selon la norme ASTM D 412.
 - Indice de cassage Scott : force à la rupture (MPa) et allongement (en %) mesurés à 23° C.
 - Pertes hystérétiques (PH) : mesurées par rebond à 60° C (la déformation pour les pertes mesurées est d'environ 40 %).
 - Propriétés dynamiques en cisaillement : mesurées selon la norme ASTM D2231-71, approuvée à nouveau en 1977 (mesure en fonction de la déformation effectuée à 10 Hz avec une déformation crête-crête de 0,15 % à 50 %, et mesure en fonction de la température effectuée à 10 Hz sous une contrainte répétitive de 20 ou 70 N/cm² avec un balayage en température de -80° C à 100° C).

15

20

25

Les performances des enveloppes de pneumatique dont les bandes de roulement sont à base de ces compositions de caoutchouc ont été mesurées au moyen d'indices relatifs de performances, par rapport à un indice 100 de référence caractérisant une enveloppe « témoin » (un indice de performance supérieur à cette base 100 rendant compte d'une performance supérieure à celle de l'enveloppe « témoin » correspondante).

30

- La résistance au roulement de chacune des enveloppes testées a été mesurée par roulage sur un volant, à une température ambiante de 25° C, sous une charge de 392 daN et à une vitesse de 80 km/h, la pression interne de l'enveloppe étant de 2,1 bars.

5 - La résistance à l'usure de chaque enveloppe a été déterminée au moyen d'un indice relatif d'usure qui est fonction de la hauteur de gomme restante, après roulage sur un circuit routier virageux (ou bien, dans le cas de l'exemple 4, sur un circuit sévère pour l'usure qui est très virageux et dont le revêtement est caractérisé par des micro-rugosités), à une vitesse moyenne de 77 km/h et jusqu'à ce que l'usure atteigne les témoins d'usure disposés dans les rainures des bandes de roulement. Pour chacun des exemples 1 à 4, on a obtenu cet indice
10 relatif d'usure en comparant la hauteur de gomme restante d'une bande de roulement selon l'invention à la hauteur de gomme restante d'une bande de roulement « témoin », laquelle présente par définition un indice d'usure de 100.

15 - L'adhérence de chaque enveloppe de pneumatique testée a été évaluée par la mesure de distances de freinage en mode de freinage « deux roues bloquées » et en mode de freinage « ABS », et cela à la fois sur sol sec et sur sol humide. Plus précisément, la distance de freinage en mode « deux roues bloquées » a été mesurée en passant d'une vitesse de 40 km/h à une vitesse de 0 km /h, aussi bien sur sol sec que sur sol humide, alors que la distance de
20 freinage en mode « ABS » a été mesurée, sur sol sec, en passant d'une vitesse de 70 km/h à 20 km/h et, sur sol humide, en passant d'une vitesse de 40 km/h à 10 km/h.

- Le comportement sur sol humide de chaque enveloppe a été évalué par le temps mis pour parcourir un circuit routier virageux et arrosé.

EXEMPLE 1

On a préparé une composition de caoutchouc « témoin » T1 et une composition de caoutchouc selon l'invention I1, chacune étant destinée à constituer une bande de roulement d'une enveloppe de pneumatique de type « tourisme ». Le tableau 1 suivant contient :

- la formulation de chacune de ces compositions T1 et I1 ;
- les propriétés de chaque composition T1 et I1 à l'état non vulcanisé et vulcanisé ;
- les performances de pneumatiques dont les bandes de roulement respectives sont constituées de ces compositions T1 et I1.

Tableau 1 :

	COMPOSITION T1	COMPOSITION I1
FORMULATION		
Matrice élastomère	E-SBR A (60 pce) E-SBR B (20 pce) BR A (20 pce)	E-SBR A (80 pce) BR A (20 pce)
Charge renforçante	Noir N234 (80 pce)	Noir N134 (80 pce)
Huile aromatique totale	46 pce	30 pce
Résine plastifiante R1	0 pce	16 pce
Acide stéarique / ZnO	1 pce / 2,5 pce	0,5 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2 pce	2,4 pce
soufre / accélérateur (CBS)°	1,4 pce / 1,4 pce	1,4 pce / 1,4 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	83	90
Shore A	60	60
MA100 à 23° C	1,18	1,17
PH à 60° C	41,2	42,6
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-39,5	-40,0
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-19,3	-19,2
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)		
Résistance à l'usure (à 7° C sur un sol mouillé à 24 %, pour une « Citroën Xantia 1,8 l »)	100	105
Adhérence (à 23° C pour une « Renault Laguna 2 l »)		
- freinage sol sec ABS	100	100
- freinage sol sec roues bloquées	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	104
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	101
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	102
Résistance au roulement (11,1 kg / tonne)	100	99

- Avec E-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant
- un taux d'enchaînements 1,2 de 14,9 %,
 - un taux d'enchaînements 1,4 de 13,0 %,
 - un taux d'enchaînements trans de 72,1 %,
 - 5 un taux d'enchaînements styréniques de 23,9 %,
 - une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale à 46,
 - une quantité d'huile égale à 38,1 pce, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -53° C.
- 10 - Avec E-SBR B : copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant
- un taux d'enchaînements 1,2 de 14,2 %,
 - un taux d'enchaînements 1,4 de 14,2 %,
 - un taux d'enchaînements trans de 71,6 %,
 - un taux d'enchaînements styréniques de 38,3 %,
 - 15 une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C égale à 54,5,
 - une quantité d'huile égale à 37,9 pce, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -36° C.
- Avec BR A : polybutadiène présentant
- 20 un taux très élevé d'enchaînements cis-1,4, d'environ 93 %, et
- une température de transition vitreuse Tg de -103° C.
- Avec résine plastifiante R1 : résine commercialisée par la société HERCULES sous la dénomination « R2495 », présentant :
- 25 un taux d'enchaînements aliphatiques de 97 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 0 %,
- des masses moléculaires moyennes en nombre Mn et en poids Mw respectivement de 820 g/mol et 1060 g/mol, et
- une température de transition vitreuse Tg de 88° C.
- 30 - Avec 6PPD : N-(1,3-diméthyl-butyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine, et
- CBS : N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide.

On notera que la Tg de la composition I1 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue sensiblement égale à la Tg correspondante de la composition « témoin » T1.

5 Comme on peut le voir au tableau 1, l'écart (0,1° C) entre les Tg des compositions I1 et T1 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est très proche de l'écart (0,5° C) entre les Tg desdites compositions I1 et T1 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

10 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R1 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le E-SBR A et le BR A.

15 Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation d'une résine plastifiante de Tg égale à 88° C et de Mn égale à 820 g/mol dans la composition de bande de roulement I1 comprenant du noir de carbone à titre de charge renforçante permet d'améliorer la résistance à l'usure ainsi que l'adhérence sur sol humide d'un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I1 (le comportement sur sol humide d'un véhicule équipé de tels pneumatiques est également amélioré), grâce à la miscibilité précitée de la résine selon l'invention, cela sans pénaliser l'adhérence sur sol sec et
20 la résistance au roulement de ces pneumatiques.

On notera que cette composition I1 comprend de l'huile plastifiante selon une quantité qui est notablement réduite par rapport à celle qui caractérise la composition T1.

EXEMPLE 2

- On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T2 et selon l'invention I2, pour pneumatiques de type « tourisme », à l'instar de l'exemple 1. Le tableau 2 suivant présente les résultats obtenus :

Tableau 2 :

	COMPOSITION T2	COMPOSITION I2
FORMULATION		
Matrice élastomère	S-SBR A (70 pce) BR A (30 pce)	S-SBR A (57,5 pce) BR A (42,5 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (90 pce)	Silice 1165MP (90 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	7.2 pce	7.2 pce
DPG (diphénylguanidine)	1,5 pce	1,5 pce
Huile aromatique totale	40 pce	25 pce
Résine plastifiante R2	0 pce	15 pce
Acide stéarique / ZnO	2 pce / 2,5 pce	2 pce / 2,5 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2	2 pce
soufre / accélérateur (CBS)°	1 pce / 2,0 pce	1 pce / 2,0 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	113	109
Shore A	61	60
MA100 à 23° C	1,54	1,47
PH à 60° C	26,5	26,5
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-42,8	-45,3
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-19,5	-19,2
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (175/70 R14 « MXT »)		
Résistance à l'usure (à 7° C sur un sol mouillé à 21 %, pour une « Citroën Xantia 1,8 l »)	100	110
Adhérence (à 23° C pour une « Renault Laguna 2 l »)		
- freinage sol sec ABS	100	100
- freinage sol sec roues bloquées	100	100
- freinage sol mouillé ABS	100	102
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	99
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	100
Résistance au roulement (9,2 kg / tonne)	100	99

- Avec S-SBR A : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant
 - un taux d'enchaînements 1,2 de 58 %,
 - un taux d'enchaînements styréniques de 25 %,
 - un taux d'enchaînements trans de 23 %,
 - 5 une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54,
 - une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
 - une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

- Avec résine plastifiante R2 : résine commercialisée par la société Cray Valley sous la
10 dénomination « W100 », présentant :

- un taux d'enchaînements aliphatiques de 49 %,
- un taux d'enchaînements aromatiques de 51 %,
- une Mn et une Mw respectivement égales à 740 g/mol et 1330 g/mol, et
- 15 une température de transition vitreuse Tg de 55° C.

On notera que la Tg de la composition I2 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue sensiblement égale à la Tg correspondante de la composition « témoin » T2.

20 Comme on peut le voir au tableau 2, l'écart (0,3° C) entre les Tg des compositions I2 et T2 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est proche de l'écart (2,5° C) entre les Tg desdites compositions I2 et T2 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

25 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R2 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR A et le BR A.

30 Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation d'une résine plastifiante de Tg égale à 55° C et de Mn égale à 750 g/mol dans la composition de bande de roulement I2 comprenant de la silice à titre de charge renforçante permet d'améliorer la résistance à l'usure d'un pneumatique dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I2, grâce à la miscibilité précitée de la résine de l'invention, sans pénaliser l'adhérence sur sols sec ou humide des pneumatiques, le comportement d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et la résistance au roulement de ces derniers.

On notera que cette composition I2 comprend de l'huile plastifiante selon une quantité qui est notablement réduite par rapport à celle qui caractérise la composition T2.

EXEMPLE 3

On a préparé des compositions de bande de roulement « témoin » T3 et selon l'invention I3, pour pneumatiques de type « tourisme haut de gamme ». Le tableau 3 suivant présente les résultats obtenus :

Tableau 3 :

	COMPOSITION T3	COMPOSITION I3
FORMULATION		
Matrice élastomère	S-SBR B (50 pce) S-SBR C (50 pce)	S-SBR B (70 pce) S-SBR D (30 pce)
Charge renforçante	Silice 1165MP (45 pce) Noir N234 (45 pce)	Silice 1165MP (45 pce) Noir N234 (45 pce)
Agent de liaison Silane « Si69 » (de Dégussa)	3,8 pce	3,8 pce
DPG (diphénylguanidine)	1 pce	1 pce
Huile aromatique totale	45 pce	25,5 pce
Résine plastifiante R1 de l'exemple 1	0 pce	18 pce
Acide stéarique / ZnO	1 pce / 3,0 pce	1 pce / 3,0 pce
Anti-oxydant (6PPD)	2 pce	2 pce
soufre / accélérateur (CBS) ^o	1 pce / 2 pce	1 pce / 2 pce
PROPRIETES		
ML(1+4) à 100° C	98	100
Shore A	66	66
MA100 à 23° C	1,78	1,54
PH à 60° C	37,0	44,8
Propriétés dynamiques à 10 Hz, à 0,2 MPa et à 0,7 MPa de contrainte		
Tg (MDC sous 0,2 MPa) en ° C	-25	-31
Tg (MDC sous 0,7 MPa) en ° C	-5	-10
PERFORMANCES DES ENVELOPPES DE PNEUMATIQUE (235/45 ZR17 « SX MXX3 »)		
Résistance à l'usure (à 10° C sur un sol mouillé à 15 %, pour une « BMW 730 »)	100	110
Adhérence (à 25° C pour une « Mercedes 300 E »)		
- freinage sol sec ABS	100	105
- freinage sol sec roues bloquées	100	106
- freinage sol mouillé ABS	100	102
- freinage sol mouillé roues bloquées	100	95
Comportement sol mouillé (à 13° C, pour une « Golf 75 »)	100	101
Résistance au roulement (12,1 kg / tonne)	100	97



- Avec S-SBR B : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant
un taux d'enchaînements styréniques de 29 %,
un taux d'enchaînements trans-1,4 de 78 %,
une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 58,
5 une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
une température de transition vitreuse Tg de -50° C.

- Avec S-SBR C : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant
un taux d'enchaînements 1,2 de 24 %,
10 un taux d'enchaînements styréniques de 40 %,
une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54,
une quantité d'huile d'extension égale à 37,5 pce, et
une température de transition vitreuse Tg de -30° C.

- Avec S-SBR D : copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution présentant
un taux d'enchaînements styréniques de 27,5 %,
un taux d'enchaînements trans-1,4 de 78 %,
une viscosité Mooney ML(1+4) à 100° C de 54, et
15 une température de transition vitreuse Tg de -50° C.

20 On notera que la Tg de la composition I3 selon l'invention sous une contrainte dynamique de module élevé (0,7 MPa) est prévue relativement proche de la Tg correspondante de la composition « témoin » T3.

25 Comme on peut le voir au tableau 3, l'écart (5° C) entre les Tg des compositions I3 et T3 qui ont été mesurées sous une contrainte dynamique de module réduit, égal à 0,2 MPa, est proche de l'écart (6° C) entre les Tg desdites compositions I3 et T3 qui ont été mesurées sous ladite contrainte de module élevé.

30 Cette absence de décalage entre les Tg lorsqu'on passe d'une contrainte de module élevé à une contrainte de module réduit traduit le fait que la résine R1 est bien miscible dans la matrice élastomère constituée par le S-SBR B et le S-SBR D.

Les résultats de performances des pneumatiques montrent que l'incorporation d'une résine plastifiante de Tg égale à 88° C et de Mn égale à 820 g/mol dans la composition de bande de roulement I3 comprenant, à titre de charge renforçante, un coupage de 50 % de silice et de 50 % noir de carbone permet d'améliorer la résistance à l'usure et l'adhérence sur sol sec d'un pneumatique de type « haut de gamme » dont la bande de roulement est constituée de ladite composition I3, grâce à la miscibilité précitée de la résine selon l'invention, pratiquement sans pénaliser l'adhérence sur sol humide de tels pneumatiques, le comportement sur sol humide d'un véhicule équipé de ces pneumatiques et la résistance au roulement de ces derniers.

10

On notera que cette composition I3 comprend de l'huile plastifiante selon une quantité qui est notablement réduite par rapport à celle qui caractérise la composition T3.



REVENDICATIONS

- 1) Composition de caoutchouc réticulable ou réticulée qui est utilisable pour constituer une bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, ladite composition étant à base d'un ou plusieurs élastomères diéniques et comprenant au moins une résine plastifiante hydrocarbonée qui est miscible dans ledit ou lesdits élastomères diéniques, ladite résine présentant une température de transition vitreuse comprise entre 10° C et 150° C et une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 g/mol et 2000 g/mol, caractérisée en ce que ladite composition comprend (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère(s)) :
- ladite résine plastifiante hydrocarbonée selon une quantité allant de 5 pce à 35 pce,
 - selon une quantité supérieure à 50 pce et allant jusqu'à 100 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse Tg comprise entre -65° C et -10° C, et
 - selon une quantité inférieure à 50 pce et allant jusqu'à 0 pce, un ou plusieurs élastomères diéniques présentant chacun une température de transition vitreuse Tg comprise entre -110° C et -80° C.
- 2) Composition de caoutchouc selon la revendication 1, caractérisée en ce que :
- ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -65° C et -10° C appartiennent au groupe constitué par des copolymères de styrène et de butadiène préparés en solution, des copolymères de styrène et de butadiène préparés en émulsion, des polyisoprènes naturels, des polyisoprènes de synthèse présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 95 % et par un mélange de ces élastomères, et
 - ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -110° C et -80° C comprennent des polybutadiènes à taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %.
- 3) Composition de caoutchouc selon la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle comprend, à titre d'élastomère(s) diénique(s) dont la Tg est comprise entre -65° C et -10° C : au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution qui présente une Tg comprise entre -50° C et -15° C, ou un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion présentant une Tg comprise entre -65° C et -30° C.

4) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend ledit ou lesdits élastomères diéniques dont la Tg est comprise entre -65°C et -10°C selon une quantité de 100 pce.

5 5) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage dudit ou desdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -65°C et -10°C avec ledit ou lesdits élastomères diéniques de Tg comprise entre -110°C et -80°C .

10 6) Composition de caoutchouc selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage d'au moins un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -110°C et -80°C , avec au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en solution, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -65°C et -10°C .

15 7) Composition de caoutchouc selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage d'au moins un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -110°C et -80°C , avec au moins un copolymère de styrène et de butadiène préparé en émulsion, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -65°C et -10°C .

20

8) Composition de caoutchouc selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comprend un coupage d'au moins un polybutadiène présentant un taux d'enchaînements cis-1,4 supérieur à 90 %, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -110°C et -80°C , avec au moins un polyisoprène naturel ou de synthèse, à titre d'élastomère diénique de Tg comprise entre -65°C et -10°C .

25

9) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine plastifiante hydrocarbonée présente une température de transition vitreuse allant de 30°C à 100°C .

30



10) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite résine plastifiante hydrocarbonée présente une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 400 et 1000 g/mol, et un indice de polymolécularité inférieur à 2.

5 11) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend ladite résine plastifiante hydrocarbonée selon une quantité de 10 à 20 pce.

12) Composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes, comprenant en outre une ou plusieurs huiles plastifiantes de type paraffinique ou aromatique, caractérisée en
10 ce que la quantité totale d'huile plastifiante dans ladite composition est inférieure ou égale à 30 pce.

13) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend du noir de carbone à titre de charge renforçante.

15

14) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle comprend une charge blanche renforçante à titre de charge renforçante.

15) Composition de caoutchouc selon une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce qu'elle
20 comprend un coupage de noir de carbone et d'une charge blanche renforçante, à titre de charge renforçante.

16) Bande de roulement d'enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle est constituée d'une composition de caoutchouc selon une des revendications précédentes.

25

17) Enveloppe de pneumatique, caractérisée en ce qu'elle comporte une bande de roulement selon la revendication 16.